

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/085486 A1

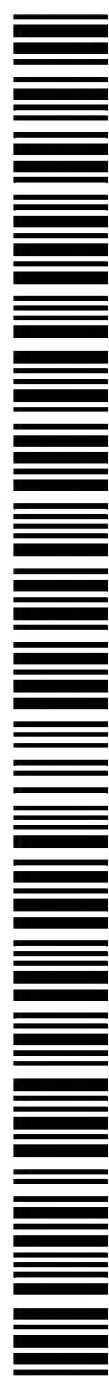
- (51) 国際特許分類⁷: **C22C 27/04**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010278
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 13 日 (13.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-62251 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) JP
特願2004-70278 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004) JP
特願2004-76757 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアルシーエムアイ株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS C.M.I. CORPORATION) [JP/JP]; 〒410-1116 静岡県 裾野市 千福 4 6 番地の 1 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 楊 積彬 (YANG, Ji-bin) [JP/JP]; 〒410-1116 静岡県 裾野市 千福 4 6 番地の 1 三菱マテリアルシーエムアイ 株式会社内 Shizuoka (JP). 大槻 真人 (OTSUKI, Masato) [JP/JP]; 〒410-1116 静岡県 裾野市 千福 4 6 番地の 1 三菱マテリアルシーエムアイ 株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TUNGSTEN BASED SINTERED MATERIAL HAVING HIGH STRENGTH AND HIGH HARDNESS AND MOLD FOR HOT PRESS MOLDING OF OPTICAL GLASS LENS

(54) 発明の名称: 高強度および高硬度を有するタングステン系焼結材料およびそれからなる光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型

(57) Abstract: A W based sintered material which is composed of 0.2 to 1.5 % of Ni and 0.1 to 1 % of Y₂O₃, and optionally, (a) 0.05 to 0.5 % of VC and/or (b) 0.01 to 0.5 % of Co and/or Fe, the balance being W, wherein w phases form a sintering bonding with one another and Ni phases or Ni-Co/Fe alloy phases and Y₂O₃ phases are dispersed and distributed along boundaries of the above W phases and wherein the above W phase has a maximum particle diameter of 30 μm or less. The above W based sintered material is suitable for use as a mold for the hot press molding of an optical glass lens.

(57) 要約: 本発明の第1W系焼結材料は、Ni:0.2~1.5%、Y₂O₃:0.1~1%、さらに必要に応じて、(a)VC:0.05~0.5%、および/または(b)Coおよび/またはFe:0.01~0.5%、およびW:残部からなり、W相が相互に焼結結合し、いずれも最大粒径が5 μm以下のNi相またはNi-Co/Fe合金相と、Y₂O₃相とが上記W相の境界部に分散分布し、さらに上記W相の最大粒径が30 μm以下である高強度および高硬度を有するW系焼結材料である。上記W焼結材料は、光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いるのに適している。



WO 2005/085486 A1

1

明 細 書

高強度および高硬度を有するタングステン系焼結材料
およびそれからなる光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型

技術分野

本発明は、高温において高強度および高硬度を有するタングステン系焼結材料およびそれからなる成形金型に関する。より詳しくは、本発明は、珪弗化ガラスなどの腐食性のきわめて強いガラスや高温成形を必要とする石英ガラスなどに対する優れた耐久性、高強度および高硬度を有し、熱伝導性（放熱性）にも優れ、さらに低い熱膨張係数を有するタングステン系焼結材料に関するものである。また、そのタングステン系焼結材料からなる成形金型は、上述の優れた特性を有するタングステン系焼結材料（以下、W系焼結材料と略称する）から構成されるため、例えば各種の電子・電気機器や光学装置などに装着されている光機能装置の部品である光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として使用するのに適している。

本願は、2004年3月5日に出願された特願2004-062251号、2004年3月12日に出願された特願2004-070278号、および2004年3月17日に出願された特願2004-076757号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

一般に、光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型は、（a）耐ガラス腐食性に優れ、（b）熱伝導性（放熱性）に優れ、および（c）低熱膨張係数を有することが要求される。このため、（a）融点：1,800～2,000℃、（b）熱伝導率：90～150W/m・K、および（c）熱膨張係数：4.5～5.5×10⁻⁶/KであるW系焼結材料が用いられている。

また、例えば特開2003-239034号公報に開示されているように、一般に熱間プレス成形金型に使用されているW系焼結材料は、Ni：0.2～0.

8質量%（以下、「%」は「質量%を示す」）およびW：残部からなる圧粉体を焼結することにより得られる。このW系焼結材料中のW相は相互に焼結結合し、走査型電子顕微鏡による組織観察でW相の最大粒径が $40\mu\text{m}$ 以上であり、 $700\sim 900\text{MPa}$ の圧壊強度、および $250\sim 290$ のビッカース硬さ（Hv）を有することも知られている。

近年、各種電子・電気機器や光学装置などの小型化および軽量化はめざましく、これら機器や装置に装着されている光機能装置の部品である光学ガラスレンズも小径化および薄肉化を余儀なくされている。これに伴ない、光学ガラスレンズの熱間プレス成形装置の構造部材である、熱間プレス成形金型の成形温度および成形圧力はいずれも上昇傾向にある。しかしながら、上記従来のW系焼結材料からなる熱間プレス成形金型は、特に強度および硬さが不十分であるため、これに満足に対応できず、比較的短時間で使用寿命に至るのが現状である。

発明の開示

そこで、本発明者らは、光学ガラスレンズの成形に用いられる従来のW系焼結材料製熱間プレス成形金型のもつ優れた特性を損なうことなく、強度および硬さの一段の向上を図り、小径化および薄肉化した光学ガラスレンズの熱間プレス成形にも長期に亘ってすぐれた性能を発揮するW系焼結材料製熱間プレス成形金型を開発すべく、特にこれを構成するW系焼結材料に着目して研究を行った。その結果、以下の第1および第2 W系焼結材料が光学ガラスレンズの熱間プレス成形に用いた場合にも優れた性能を長期にわたって発揮することを見出した。

まず、第1 W系焼結材料について説明する。

本発明の第1 W系焼結材料は、以下の組成を有する。

- ・ ニッケル（以下、Niと表す）： $0.2\sim 1.5\%$ 、
- ・ 酸化イットリウム（以下、 Y_2O_3 と示す）： $0.1\sim 1\%$ 、
- ・ さらに必要に応じて、以下の（a）および（b）の少なくとも一方
 - （a）炭化バナジウム（以下、VCで示す）： $0.05\sim 0.5\%$ 、
 - （b）CoおよびFeのうち少なくとも一方（以下、Co/Feで示す）： $0.01\sim 0.5\%$ 、

・W：残部

この第1 W系焼結材料は、例えば以下のようにして得られる。

N i 源として、例えば、硝酸ニッケル水和物粉末、塩酸ニッケル水和物粉末、または硫酸ニッケル水和物粉末など、C o 源として 硝酸コバルト水和物粉末など、そして F e 源として硝酸鉄水和物粉末などを用い、上記配合比となるように、これら粉末を配合する。

得られた混合原料粉末を、アセトンや純水などの溶媒中に完全に溶解させた後、例えば $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の平均粒径をもった W 粉末に配合して、スラリーを得る。次いで、得られたスラリーを混合機で混練、次いで乾燥させて、所定量の硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、あるいは硫酸ニッケルなどで表面が被覆された原料被覆 W 粉末、あるいはさらに硝酸コバルトおよび／または硝酸鉄などで表面が被覆された原料被覆 W 粉末を得る。その後、得られた原料被覆 W 粉末を加熱処理（例えば水素雰囲気中、温度： 800°C 、加熱時間：1 時間）して、表面の硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸コバルト、または硝酸鉄などを熱分解する。これにより、表面が N i で被覆された被覆 W 粉末、あるいは N i と C o / F e とで被覆された被覆 W 粉末を得る。そして、得られた被覆 W 粉末に、いずれも $5 \mu\text{m}$ 以上の粒径が存在しないように篩分調整した所定量の Y_2O_3 粉末を配合する。この時、場合によっては所定量の Y_2O_3 粉末と V C 粉末とを配合することもできる。さらには、この段階で C o / F e 粉末の少なくとも一方を再度配合することもできる。

ついで、通常の場合で、湿式混合し、乾燥し、圧粉体にプレス成形する。

得られた圧粉体を焼結してなる W 系焼結材料は、従来の W 系焼結材料のもつ融点、熱伝導率、および熱膨張係数に相当する高融点、高熱伝導率、および低熱膨張係数、すなわち、

(a) 融点： $1,800 \sim 2,000^\circ\text{C}$ 、

(b) 熱伝導率： $90 \sim 150 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、

(c) 熱膨張係数： $4.5 \sim 5.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、

を有する。さらには、W 相が相互に焼結結合し、走査型電子顕微鏡による組織観察で、いずれも最大粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下（以下、粒径は走査型電子顕微鏡による組

織観察で測定した結果を示す) の微細なNi相またはNi-Co/Fe合金相と、 Y_2O_3 相とが前記W相の境界部に分散分布し、さらに前記W相の最大粒径が $30\mu m$ 以下である細粒組織を有する。

従来のW系焼結材料では、W相の最大粒径が上記の通り $40\mu m$ 以上であったのに対して、上述の通り、本発明の第1W系焼結材料のW相の最大粒径で $30\mu m$ 以下である。これは、添加した Y_2O_3 がW相成長抑制したためである。

また、W系焼結材料にVCを配合すると、VCが Y_2O_3 と共存することにより、W相成長抑制作用をより発揮し、W相の最大粒径を $20\mu m$ 以下とできることも見出した。

さらに、Co/Feを配合すると、圧壊強度で $1350\sim 2000MPa$ 、硬さも $H_v: 320\sim 450$ に改善されることを見出した。なお、従来のW系焼結材料の圧壊強度は $700\sim 900MPa$ であり、ビッカース硬さは $250\sim 290$ であることから、本発明のW系焼結材は優れた強度および硬さの両方を具備することが明らかである。

さらに、本発明の第1W系焼結材料を用いて成形金型、特に腐食性のきわめて強い珪弗化ガラスや高い成形温度を必要とする石英ガラスなどで構成され、かつ一段と高いプレス成形圧力および成形温度が要求される小径化および薄肉化した光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型を得た。その成形金型は優れた性能を長期に亘って発揮するという研究結果を得た。つまり、本発明の第1W系焼結材料は、光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いられることが好ましいということを見出した。

本発明は上記研究結果に基づいてなされたものであって、本発明の第1W系焼結材料は、

- ・Ni: $0.2\sim 1.5\%$ 、
- ・ Y_2O_3 : $0.1\sim 1\%$ 、
- ・さらに必要に応じて、下記(a)および(b)の少なくとも一方、
 - (a) VC: $0.05\sim 0.5\%$ 、
 - (b) Co/Fe: $0.01\sim 0.5\%$ 、および
- ・W: 残部からなり、

W相が相互に焼結結合し、

いずれも最大粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のNi相またはNi-Co/Fe合金相と、 Y_2O_3 相とが上記W相の境界部に分散分布し、さらに

上記W相の最大粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である高強度および高硬度を有するW系焼結材料である。

本発明の第2W系焼結材料は、以下の組成を有する。

- ・ Ni : 0.2 ~ 1.5 %、
- ・ Y_2O_3 : 0.1 ~ 1 %、
- ・ モリブデン（以下、Moと略記する）、クロム（以下、Crと略記する）、ニオブウム（以下、Nbと略記する）、およびレニウム（以下、Reと略記する）のうち少なくとも1種 : 0.5 ~ 4 %、
- ・ さらに必要に応じて、以下の（a）および（b）の少なくとも一方
（c）炭化バナジウム（以下、VCで示す） : 0.05 ~ 0.5 %、
（d）CoおよびFeのうち少なくとも一方（以下、Co/Feで示す） : 0.01 ~ 0.5 %、
- ・ W : 残部、

この第2W系焼結材料は、例えば以下のようにして得られる。

すなわち、上記第1W系焼結材料と同様に、Ni源として、例えば、水和物形態としての硝酸ニッケル粉末、塩酸ニッケル粉末、または硫酸ニッケル粉末など、Co源として硝酸コバルト粉末など、そしてFe源として硝酸鉄粉末などを用い、上記配合比となるように、これら粉末を配合する。

得られた混合原料粉末をアセトンや純水などの溶媒中に完全に溶解させた後、例えば $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ~ $3\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径をもったW粉末と、Mo粉末、Cr粉末、Nb粉末、およびRe粉末のうち少なくとも1種とを配合して、スラリーを得る。なお、これら原料粉末の一部または全部をW-M合金（ただし、MはMo、Cr、Nb、およびReのうち少なくとも1種を示す）粉末として配合しても良い。以下、これらを総称してW-M合金形成粉末という。

次いで、得られたスラリーを混合機で混練し、その後乾燥させて、所定量の硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、または硫酸ニッケルで表面が被覆された原料被覆W

—M合金形成粉末、または所定量の硝酸ニッケルなどと硝酸コバルトおよび／または硝酸鉄とで表面が被覆された原料被覆W—M合金形成粉末を得る。その後、得られた原料被覆W—M合金形成粉末を加熱処理（例えば、水素雰囲気中、温度：800℃、加熱時間：1時間）して、表面の硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、または硫酸ニッケル、場合によってはさらに硝酸コバルトおよび／または硝酸鉄などを熱分解する。これにより、表面がNiで被覆された被覆W—M合金形成粉末、またはNiとCo／Feとで被覆された被覆W—M合金形成粉末を得る。そして得られた被覆W—M合金形成粉末に、いずれも5μm以上の粒径が存在しないように篩分調整した所定量のY₂O₃粉末を配合する。このとき、必要に応じて所定量のY₂O₃粉末とVC粉末とを配合することもできる。さらには、この段階でCo／Fe粉末の少なくとも一方を再度配合することもできる。

ついで、通常の場合で、湿式混合し、乾燥し、圧粉体にプレス成形する。得られた圧粉体を焼結してなるW系焼結材料は、従来のW系焼結材料の融点、熱伝導率、および熱膨張係数と同程度の高融点、高熱伝導率、および低熱膨張係数、すなわち、

- (a) 融点：1,800～2,000℃、
- (b) 熱伝導率：70～130W／m・K、
- (c) 熱膨張係数：4.8～6.2×10⁻⁶／K、

を有する。さらには、焼結時にWにMo, Cr, Nb, およびReのうち少なくとも1種が固溶してW—M合金相（ただし、MはMo, Cr, Nb, およびReのうち少なくとも1種を示す）を形成する。なお、原料粉末の一部または全部をW—M合金粉末として配合した場合には、W—M合金はそのままW—M合金相として存在する。このW—M合金相はW相よりも硬く、かつW—M合金相は相互に焼結結合する。また、いずれも最大粒径が5μm以下の微細なNi相またはNi—Co／Fe合金相とY₂O₃相とが前記W—M合金相の境界部に分散分布していることが確認された。さらに、前記W—M合金相の最大粒径が30μm以下である細粒組織を有することも確認された。さらに、上記従来のW系焼結材料ではW相の最大粒径が上記の通り40μm以上であったのに対して、本発明の第2W系焼結材料では、W—M合金相の最大粒径は30μm以下となった。これは、添加

した Y_2O_3 がW相の成長を抑制したためである。

また、W系焼結材料にVCを配合すると、VCが Y_2O_3 と共存することにより、W相成長抑制作用をより発揮し、W相の最大粒径を $15\mu m$ 以下とできることも見出した。

また、Co／Feを配合すると、圧壊強度を $1400\sim 2200MPa$ 、ビッカース硬さ(Hv)を $350\sim 550$ に改善できることを見出した。なお、従来のW系焼結材料の圧壊強度は $700\sim 900MPa$ であり、ビッカース硬さは $250\sim 290$ であることから、本発明の第2W系焼結材料は優れた強度および硬さの両方を具備することが明らかである。

さらに、本発明の第2W系焼結材料を用いて成形金型、特に腐食性のきわめて強い珪弗化ガラスや高い成形温度を必要とする石英ガラスなどで構成され、かつ一段と高いプレス成形圧力および成形温度が要求される小径化および薄肉化した光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型を得た。その成形金型は優れた性能を長期に亘って発揮するという研究結果を得た。つまり、本発明の第2W系焼結材料は、光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型として用いられることが好ましいということを見出した。

本発明は上記研究結果に基づいてなされたものであって、本発明の第2W系焼結材料は、

- ・Ni：0.2～1.5％、
- ・ Y_2O_3 ：0.1～1％、
- ・Mo，Cr，Nb，およびReのうち少なくとも1種：0.5～4％、
- ・さらに必要に応じて、下記(a)および(b)の少なくとも一方、
 - (a) VC：0.05～0.5％、
 - (b) Co／Fe：0.01～0.5％、
- ・W：残部で構成され、

W-M合金相（ただし、MはMo，Cr，Nb，およびReのうち少なくとも1種を示す）が相互に焼結結合し、

いずれも最大粒径が $5\mu m$ 以下の微細なNi相またはNi-Co／Fe合金相と Y_2O_3 相とが上記W-M合金相の境界部に分散分布し、さらに

上記W-M合金相の最大粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であるという特徴を有するものである。

発明を実施するための最良の形態

つぎに、本発明の第1および第2W系焼結材料の組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

Ni : 0.2 ~ 1.5 %

Niを圧粉体中でW粉末またはW-M合金形成粉末の表面を被覆した状態で存在させると、焼結性が著しく向上する。また、最大粒径で $5\mu\text{m}$ 以下の微細なNi相またはNi-Co/Fe合金相としてW相またはW-M合金相の境界に存在させると、W系焼結材料の強度を向上できる。しかしながら、その配合割合が0.2%未満では焼結性の向上および前記Ni相またはNi-Co/Fe合金相の分布割合が不十分となり、所望の高強度を確保することができない。一方その配合割合が1.5%を越えると、硬さに低下傾向が現れるようになるばかりでなく、最大粒径が $5\mu\text{m}$ を越えたNi相またはNi-Co/Fe合金相が分布するようになる。これは金型キャビティ表面の摩耗促進の原因となる。そこで、Niの配合割合を0.2 ~ 1.5%、望ましくは0.7 ~ 1.2%と定めた。

なお、上記の通り、原料粉末の混合時に硝酸ニッケル、硝酸コバルト、または硝酸鉄などとして、Ni、またはNiとCo/Feとを、W粉末またはW-M合金形成粉末の表面にまぶした状態で存在させることによって、W相またはW-M合金相の境界に分散する上記Ni相またはNi-Co/Fe合金相の最大粒径を容易に $5\mu\text{m}$ 以下とすることができる。Y₂O₃粉末またはY₂O₃粉末とVC粉末とを配合する際にもNi粉末、コバルト粉末、または鉄粉末を配合することもできるが、この場合には粉末の篩分調節が必要となる。

また、上記Ni相またはNi-Co/Fe合金相の最大粒径が $5\mu\text{m}$ を越えると、金型キャビティの表面粗さが急激に低下するため、上記Ni相またはNi-Co/Fe合金相の最大粒径を $5\mu\text{m}$ 以下とした。

Y₂O₃ : 0.1 ~ 1 %

Y_2O_3 は、焼結時のW相またはW-M合金相の成長粗大化を抑制する。つまり、焼結後W相またはW-M合金相の境界部に最大粒径で $5\mu m$ 以下の微細な状態で分散分布させて、W相またはW-M合金相の最大粒径を $30\mu m$ 以下に抑制する。これにより硬さおよび強度を向上させる。

その配合割合が 0.1% 未満では上記効果が充分得られず、逆にその配合割合が 1% を越えるとW相またはW-M合金相境界部の Y_2O_3 相が凝集し易くなり、強度低下の原因となる。そこで、その配合割合を $0.1\sim 1\%$ 、望ましくは $0.2\sim 0.7\%$ と定めた。

原料粉末である Y_2O_3 粉末の粒度を調整して、W相またはW-M合金相の境界に分散する Y_2O_3 相の最大粒径が $5\mu m$ を越えないようにする必要がある。これは粒径が $5\mu m$ を越えた Y_2O_3 相が存在すると、強度が著しく低下する傾向があるからである。

VC： $0.05\sim 0.5\%$

VCが Y_2O_3 と共存すると、焼結時にNiあるいはNi-Co/Fe合金に固溶して、W相またはW-M合金相の成長粗大化を抑制し、W相の最大粒径を $20\mu m$ 以下、W-M合金相の最大粒径を $15\mu m$ 以下に抑制できるため、必要に応じて配合する。

その配合割合が 0.05% 未満では上記効果が充分に得られず、逆にその配合割合が 0.5% を越えるとW相境界またはW-M合金相境界に分散分布して強度低下の原因となる。このため、その配合割合を $0.05\sim 0.5\%$ 、望ましくは $0.1\sim 0.3\%$ と定めた。

CoおよびFeの少なくとも一方 (Co/Fe)： $0.01\sim 0.5\%$

Co/Feは、Niと合金を形成してW相またはW-M合金相の境界部の強度を向上させ、もって材料の強度向上に寄与する効果があるので、必要に応じて配合する。

その配合割合が 0.01% 未満では上記効果が充分得られず、逆にその配合割合が 0.5% を越えると、硬さが低下する傾向があり、これが金型キャビティ表

面の摩耗促進の原因となる。このため、その配合割合を0.01～0.5%、望ましくは0.05～0.3%と定めた。

Mo, Cr, Nb, およびReの少なくとも1種：0.5～4%

これらの成分はWに固溶し、焼結材料中でWと比較して硬いW-M合金相として存在する。このため、W系焼結材料の硬さを向上させ、もって耐摩耗性向上に寄与する効果がある。

その配合割合が0.5%未満では所望の硬さ向上効果が得られず、逆にその配合割合が4%を越えると遊離M相としてW-M合金相の粒界に析出し、これが強度低下をもたらす。そこで、その配合割合を0.5～4%、望ましくは1～3%と定めた。

以下、本発明のW系焼結材料および成形金型を実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

実施例1～32および比較例1

まず、純度：99.6%の硝酸ニッケル水和物 {分子式： $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ } 粉末、純度：99.6%の硝酸コバルト水和物粉末、および純度：99.6%硝酸鉄水和物粉末を用意した。

表1および2に記載の組成を有するように、これらNi粉末、Co粉末、またはFe粉末をアセトン中に溶解し、次いで2.5 μm の平均粒径をもったW粉末を配合して、スラリーとした。得られたスラリーを混合機で混練、乾燥させて、所定量の硝酸ニッケル、硝酸コバルト、および／または硝酸鉄で表面が被覆された原料被覆W粉末を得た。

ついで、得られた原料被覆W粉末を、加熱処理（水素雰囲気中、温度：800℃、加熱時間：1時間）して、表面の硝酸ニッケル、硝酸コバルト、または硝酸鉄を熱分解した。これにより、表面がNiで被覆された原料被覆W粉末またはNi-Co/Fe合金で被覆された原料被覆W粉末を形成した。

得られた原料被覆W粉末に、表1および2に示される配合組成となるように、

いずれも $1\ \mu\text{m}$ の平均粒径をもった Y_2O_3 粉末および VC 粉末を配合した。

つぎに、得られた混合物をボールミルでアセトン溶媒を用いて 48 時間湿式混合し、乾燥した。その後、ゴム鑄型に充填し、 150MPa の静水圧にてプレス成形して、直径： 50mm ×高さ： 40mm の寸法をもった成形体を形成した。この成形体を予備焼結（水素雰囲気中、焼結温度： 900°C 、焼結時間：5 時間）および本焼結（水素雰囲気中、焼結温度： $1,470^\circ\text{C}$ 、焼結時間：2 時間）して、直径： 40mm ×長さ： 32mm の寸法をもった本発明の W 系焼結材料の金型素材を得た。

得られた金型素材の 2 個を 1 対の上下コア型とし、このうち下コア型の上面に直径： 38mm ×中心部深さ： 5mm の曲面キャビティを形成した。上コア型の下面は平面のままとし、これら両上下コア型の曲面を $R_{\text{max}}:0.05\ \mu\text{m}$ 以下の面粗度に研磨して、本発明の W 系焼結材料製光学ガラスレンズ熱間プレス成形金型（以下、本発明金型という）1～32、並びに従来の W 系焼結材料で構成された光学ガラスレンズ熱間プレス成形金型（以下、比較金型 1 という）を製造した。

得られた本発明金型 1～32 および比較金型 1 を構成する W 系焼結材料のいずれも、融点は $1,800\sim 2,000^\circ\text{C}$ という高温であり、熱伝導率は $90\sim 150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ という高熱伝導率であり、熱膨張係数は $4.5\sim 5.5\times 10^{-6}/\text{K}$ という低熱膨張係数を有していることを確認した。

さらに、圧壊強度およびビッカース硬さを測定したところ、表 1 および 2 に示される結果を示した。

また、得られた W 系焼結材料の組織を、走査型電子顕微鏡を用いて、W 相および W 相の境界部に分散分布する Ni 相または $\text{Ni}-\text{Co}/\text{Fe}$ 合金相、および Y_2O_3 相の最大粒径を測定したところ、同じく表 1 および 2 に示される結果を示した。

さらに本発明金型 1～32 を構成する W 系焼結材料は、いずれも W 相が相互に焼結結合した組織を示し、かつ微細な Ni 相または $\text{Ni}-\text{Co}/\text{Fe}$ 合金相と Y_2O_3 相とが前記 W 相の境界に沿って均一に分散分布していることも確認された。

つぎに、得られた金型を用いて、直径： 5mm ×最大厚さ： 2mm の小径化お

よび薄肉化した光学ガラスレンズをプレス成形（成形条件；ガラスレンズ素材であるコブ：石英ガラス；前記コブの1個当たりの容量： 0.2 cm^3 ；前記コブの加熱温度： $1,200^\circ\text{C}$ ；プレス成形圧力： 10 MPa ；プレス成形速度： 6 個/時間 ）し、コア型曲面の面粗度が $R_{\text{max}}:0.06\text{ }\mu\text{m}$ に達するまでのレンズ成形個数を測定した。この測定結果を下記表1および2に併せて示した。

表1

種 別	配合組成(質量%)						W相の 最大粒径 (μm)	Ni相の 最大粒径 (μm)	Y_2O_3 相の 最大粒径 (μm)	圧壊 強度 (MPa)	Hv	レンズ 成形個数 (個)
	Ni	Y_2O_3	VC	Co	Fe	W						
1	0.2	0.5	-	-	-	残	8.7	1.2	1.6	1351	378	493
2	0.5	0.5	-	-	-	残	8.3	1.2	1.6	1358	371	504
3	0.9	0.5	-	-	-	残	12.1	1.9	2.8	1565	352	551
4	1.1	0.5	-	-	-	残	9.8	1.9	2.1	1748	362	633
5	1.3	0.5	-	-	-	残	15.2	2.7	3.1	1792	342	613
6	1.5	0.5	-	-	-	残	17.5	3.3	2.6	1898	337	639
7	0.9	0.1	-	-	-	残	27.5	4.8	0.7	1368	321	439
8	0.9	0.3	-	-	-	残	14.9	2.1	1.8	1518	343	521
9	0.9	0.7	-	-	-	残	7.6	1.5	3.4	1651	376	621
10	0.9	1	-	-	-	残	6.3	1.4	4.6	1673	388	649
11	0.9	0.5	0.05	-	-	残	7.7	1.5	2.6	1649	375	618
12	0.9	0.5	0.1	-	-	残	5.0	1.3	1.8	1680	403	677
13	0.9	0.5	0.2	-	-	残	3.8	1.2	2.0	1651	424	700
14	0.9	0.5	0.3	-	-	残	3.2	1.2	3.1	1608	438	704
15	0.9	0.5	0.4	-	-	残	2.9	1.1	2.2	1560	449	700
16	0.9	0.5	0.5	-	-	残	2.8	1.1	1.5	1545	452	698

本 発 明 金 型

表中、Ni相は、Ni相またはNi-Co/Fe合金相を示す。

表2

種 別	配合組成 (質量%)						W相の 最大粒径 (μm)	N i 相の 最大粒径 (μm)	Y ₂ O ₃ 相 の 最大粒径 (μm)	圧壊 強度 (MPa)	H v	レンズ成 形個数 (個)	
	N i	Y ₂ O ₃	V C	C o	F e	W							
本 発 明 金 型	17	0.9	0.5	-	0.01	-	残	12.1	1.9	2.8	1572	352	553
	18	0.9	0.5	-	0.1	-	残	12.8	2.1	3.1	1622	350	567
	19	0.9	0.5	-	0.3	-	残	13.5	2.4	3.3	1750	347	607
	20	0.9	0.5	-	0.5	-	残	14.1	2.7	3.5	1880	345	649
	21	0.9	0.5	-	-	0.01	残	12.1	1.9	2.8	1572	352	553
	22	0.9	0.5	-	-	0.2	残	12.6	2.2	3.0	1695	350	593
	23	0.9	0.5	-	-	0.4	残	13.3	2.5	3.2	1823	348	634
	24	0.9	0.5	-	-	0.5	残	13.5	2.7	3.3	1890	347	656
	25	0.9	0.5	-	0.05	0.01	残	12.4	2.0	2.9	1600	351	561
	26	0.9	0.5	-	0.1	0.1	残	12.8	2.2	3.1	1692	350	592
	27	0.9	0.5	-	0.2	0.3	残	13.5	2.7	3.3	1890	347	656
	28	0.9	0.5	0.05	0.2	-	残	8.3	1.7	1.6	1778	371	660
29	0.9	0.5	0.2	0.1	0.2	残	4.3	1.4	1.8	1879	415	780	
30	0.9	0.5	0.3	0.5	-	残	3.9	1.4	1.2	1995	422	846	
31	0.9	0.5	0.4	-	0.01	残	3.4	1.2	2.1	1629	434	707	
32	0.9	0.5	0.5	-	0.3	残	3.1	1.2	2.5	1806	441	796	
比較金型 1	0.5	-	-	-	-	残	54.0	-	-	891	253	270	

表中、N i 相は、N i 相またはN i -C o /F e 合金相を示す。

表 1 および 2 に示されるように、W 相の境界に Ni 相または Ni-Co/Fe 合金相と Y_2O_3 相とが存在せず、W 相の最大粒径が $40\ \mu m$ を越えた粗粒組織を有する W 系焼結材料からなる比較金型に比して、W 相の最大粒径が $30\ \mu m$ 以下の細粒組織を有する W 系焼結材料からなる本発明金型 1～32 は、Ni 相または Ni-Co/Fe 合金相が分散分布しているため、高強度と高硬度とを具備し、さらに耐ガラス腐食性に優れ、かつ高融点、高熱伝導性（高放熱性）、および低熱膨張係数を有するが確認された。

また、本発明の W 系焼結材料製光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型は、例えば比較的腐食性の弱い珪酸ガラスや硼化ガラスなどを用いた光学ガラスレンズの熱間プレス成形は勿論のこと、特に腐食性の強い珪弗化ガラスや、 $1,100^\circ C$ 以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスなどの加熱プレス成形であって、小径化および薄肉化した光学ガラスレンズを成形する場合であっても、良好なキャビティ面を長期に亘って保持し、長い使用寿命を有することも明らかである。

実施例 33～92 および比較例 2

まず、W-M 合金形成粉末として、いずれも $2.5\ \mu m$ の平均粒径をもった W 粉末、Mo 粉末、Cr 粉末、Nb 粉末、および Re 粉末を用意した。さらに、純度が 99.6% の硝酸ニッケル水和物 {分子式: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ } 粉末、純度が 99.6% の硝酸コバルト水和物粉末、および純度が 99.6% の硝酸鉄水和物粉末も用意した。

上記水和物粉末の所定量をアセトン中に溶解し、次いで前記 W-M 合金形成粉末に配合して、スラリーとした。なお、比較例 2 では所定量の硝酸ニッケルと W 粉末とをアセトン中に溶解して、スラリーとした。得られたスラリーを混合機で混練、乾燥させて、所定量の硝酸ニッケルで被覆された原料被覆 W-M 合金形成粉末、所定量の硝酸ニッケルと硝酸コバルトおよび硝酸鉄の少なくとも一方とで被覆された原料被覆 W-M 合金形成粉末、および硝酸ニッケルで被覆された比較用原料被覆 W 粉末を得た。

ついで、得られた原料被覆 W-M 合金形成粉末、および比較用原料被覆 W 粉末を加熱処理（水素雰囲気中、温度： $800^\circ C$ 、加熱時間：1 時間）して、表面の

硝酸ニッケルと、硝酸コバルトおよび／または硝酸鉄とを熱分解することにより、表面がNiで被覆された被覆W-M合金形成粉末、表面がNi-Co/Fe合金で被覆された被覆W-M合金形成粉末、および表面がNiで被覆された比較用被覆W粉末を形成した。

得られた被覆W-M合金形成粉末だけに、いずれも5 μ m以上の粒径が存在しないように篩分調整した平均粒径が1 μ mのY₂O₃粉末およびVC粉末と、さらに3 μ mの平均粒径を有するCo粉末およびFe粉末とを、表3～6に示される組成となるように配合した。

つぎに、得られた混合物をボールミル中でアセトン溶媒を用いて48時間湿式混合し、乾燥した。その後、ゴム鑄型に充填し、150 MPaの静水圧にてプレス成形して、直径：50 mm×高さ：40 mmの寸法をもった成形体を形成した。この成形体を予備焼結（水素雰囲気中、焼結温度：900℃、焼結時間：5時間）および本焼結（水素雰囲気中、焼結温度：1,450℃、焼結時間：1時間）して、直径：40 mm×長さ：32 mmの寸法をもったW系焼結材料の金型素材を得た。

得られた金型素材の2個を1対の上下コア型とし、このうち下コア型の上面に直径：38 mm×中心部深さ：5 mmの曲面キャビティを形成した。上コア型の下面は平面のままとし、これら両上下コア型の曲面をR_{max}：0.05 μ m以下の面粗度に研磨して、本実施例のW系焼結材料製の光学ガラスレンズ熱間プレス成形金型（以下、本発明金型という）33～92、並びに比較用光学ガラスレンズ熱間プレス成形金型（以下、比較金型2という）を製造した。

得られた本発明金型33～92を構成するW系焼結材料のいずれも、融点は1,800～2,000℃という高融点であり、熱伝導率は70～130 W/m・Kという高熱伝導率であり、そして熱膨張係数は4.8～6.2×10⁻⁶/Kという低熱膨張係数を有することが確認された。

さらに、圧壊強度およびビッカース硬さを測定したところ、表3～6に示される結果が得られた。

また、走査型電子顕微鏡を用いて、得られたW系焼結材料のW-M合金相およびW-M合金相の境界部に分散分布するNi相またはNi-Co/Fe合金相の

最大粒径、および Y_2O_3 相の最大粒径を測定したところ、同じく表1～4に示される結果が得られた。

さらに本発明金型33～92を構成するW系焼結材料は、いずれもW-M合金相が相互に焼結結合した組織を示し、かつ微細なNi相またはNi-Co/Fe合金相と Y_2O_3 相とがW-M合金相の境界部に沿って均一に分散分布した組織を有することも確認された。

つぎに、得られた金型を用いて、直径：5mm×最大厚さ：2mmの小径化および薄肉化した光学ガラスレンズをプレス成形（成形条件；ガラスレンズ素材であるコブ：石英ガラス、前記コブの1個当たりの容量：0.2cm³、前記コブの加熱温度：1,200℃、プレス成形圧力：10MPa、プレス成形速度：6個／時間）し、コア型曲面の面粗度がRmax：0.06μmに達するまでのレンズ成形個数を測定した。この測定結果を表3～6に併せて示した。

表 3

種 別	配合組成 (質量%)										W-M 合 金相の 最大 粒径 (μm)	Ni 相の 最大粒 径(μm)	Y ₂ O ₃ 相 の最大 粒径 (μm)	圧壊 強度 (MPa)	Hv	レンズ 成形 個数 (個)
	Mo	Cr	Nb	Re	Ni	Y ₂ O ₃	VC	Co	Fe	W						
本 発 明 金 型	33	4	-	-	0.2	0.5	-	-	-	残	12.3	1.4	3.4	1590	457	594
	34	-	2	-	0.5	0.5	-	-	-	残	15.3	2.1	3.7	1459	424	542
	35	-	-	1	0.9	0.5	-	-	-	残	19.4	3.2	4.0	1410	408	568
	36	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-	残	21.5	3.7	4.2	1394	401	535
	37	0.5	1	-	1.3	0.5	-	-	-	残	23.5	4.3	4.4	1461	410	587
	38	3	-	1	1.5	0.5	-	-	-	残	25.6	5.0	4.6	1594	430	597
	39	4	-	-	1	0.7	-	-	-	残	26.5	3.6	3.3	1549	438	605
	40	-	1	0.5	-	0.7	-	-	-	残	21.0	3.0	3.6	1404	410	596
	41	-	3	-	0.7	0.7	-	-	-	残	14.8	2.4	4.2	1529	433	594
	42	-	-	0.5	3	1.0	-	-	-	残	12.2	2.1	4.7	1507	429	591
	43	2	1	0.5	-	0.5	-	-	-	残	15.3	2.1	3.7	1538	439	610
	44	2	-	1	0.5	0.5	-	-	-	残	17.4	2.6	3.9	1524	432	607
	45	2	1	-	0.5	0.5	-	-	-	残	19.4	3.2	4.0	1538	431	605
	46	-	1	0.5	1	0.5	-	-	-	残	21.5	3.7	4.2	1457	412	597
	47	1	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	残	23.5	4.3	4.4	1492	415	590

表 4

種 別	配合組成 (質量%)										W-M 合 金相の 最大粒 径 (μm)	Ni 相の 最大 粒径 (μm)	Y ₂ O ₃ 相 の最大 粒径 (μm)	圧壊 強度 (MPa)	Hv	ミッ ス成 形個 数 (個)
	Mo	Cr	Nb	Re	Ni	Y ₂ O ₃	VC	Co	Fe	W						
本 発 明 金 型	48	0.5	-	-	0.7	0.5	0.2	-	-	残	4.1	1.2	2.7	1706	474	728
	49	-	4	-	0.7	0.5	0.1	-	-	残	6.7	1.5	2.9	1701	471	731
	50	-	-	2	0.7	0.5	0.2	-	-	残	4.1	1.2	2.7	1725	479	725
	51	-	-	-	1	0.5	0.3	-	-	残	4.4	2.0	2.7	1764	468	694
	52	3	1	-	0.7	1.0	0.3	-	-	残	2.1	1.0	3.5	1915	556	746
	53	3	-	1	0.7	0.2	0.05	-	-	残	13.0	2.2	2.7	1710	450	741
	54	3	-	-	1	0.7	0.1	-	-	残	6.7	1.5	2.9	1713	476	750
	55	-	1	0.5	0.7	0.5	0.2	-	-	残	4.1	1.2	2.7	1723	478	706
	56	-	3	-	0.7	0.5	0.3	-	-	残	3.0	1.1	2.6	1831	513	685
	57	-	-	0.5	0.7	0.5	0.5	-	-	残	1.9	1.0	2.5	1886	537	739
	58	2	1	0.5	0.2	0.5	0.05	-	-	残	6.8	1.0	2.9	1646	471	725
	59	2	-	1	0.5	0.1	0.1	-	-	残	9.0	1.5	2.2	1614	456	736
	60	2	1	-	0.7	0.5	0.2	-	-	残	4.1	1.2	2.7	1787	497	742
	61	-	1	0.5	1	0.5	0.3	-	-	残	3.0	1.1	2.6	1804	503	716
	62	1	0.5	0.5	0.7	0.5	0.5	-	-	残	1.9	1.0	2.5	1897	543	743

表 5

種 別	配合組成 (質量%)										W-M 合 金相の 最大 粒径 (μm)	Ni-Co/Fe 合金相の 最大粒径 (μm)	Y ₂ O ₃ 相の 最大 粒径 (μm)	圧壊 強度 (MPa)	Hv	レンズ 成形 個数 (個)
	Mo	Cr	Nb	Re	Ni	Y ₂ O ₃	VC	Co	Fe	W						
本 発 明 金 型	63	1	-	-	0.7	0.5	-	-	0.4	残	21.5	3.7	4.2	1803	410	686
	64	-	0.5	-	1.5	0.5	-	0.01	-	残	25.7	5.0	4.6	1655	350	635
	65	-	-	4	0.7	0.5	-	0.1	0.1	残	19.4	3.2	4.0	1644	423	689
	66	-	-	-	2	0.5	-	0.1	-	残	16.4	2.4	3.8	1725	414	696
	67	0.5	1	-	0.7	0.5	-	-	0.2	残	19.4	3.2	4.0	1650	415	681
	68	3	-	1	0.7	0.5	-	0.2	0.1	残	20.5	3.5	4.1	1783	425	697
	69	3	-	-	1	0.7	-	0.3	-	残	20.5	3.5	4.1	1743	416	623
	70	-	1	0.5	-	1.0	-	-	0.3	残	23.5	4.3	4.4	1717	407	664
	71	-	3	-	0.5	0.7	-	0.1	0.3	残	21.5	3.7	4.2	1842	422	692
	72	-	-	0.5	3	0.7	-	0.4	-	残	21.5	3.7	4.2	1692	411	641
	73	2	1	0.5	-	0.7	-	-	0.4	残	15.0	2.9	5.0	1861	436	695
	74	2	-	1	0.5	0.7	-	0.3	0.2	残	22.5	4.0	4.3	1897	425	697
	75	2	1	-	0.5	0.2	-	0.5	-	残	17.4	2.6	3.9	1834	434	675
	76	-	1	0.5	1	0.7	-	-	0.5	残	22.5	4.0	4.3	1840	411	683
	77	1	0.5	0.5	0.5	0.2	-	0.2	0.3	残	26.5	3.6	3.3	1805	412	692

表 6

種 別	配合組成 (質量%)										W-M合金 相の 最大粒 径 (μm)	Ni-Co/Fe 合金相の 最大粒径 (μm)	Y ₂ O ₃ 相の 最大 粒径 (μm)	圧壊 強度 (MPa)	Hv	レンズ 成形 個数 (個)
	Mo	Cr	Nb	Re	Ni	Y ₂ O ₃	VC	Co	Fe	W						
本 発 明 金 型	78	0.5	-	-	0.7	0.2	0.05	0.01	-	残	13.1	2.2	2.7	2006	420	925
	79	-	1	-	0.7	0.5	0.1	-	0.01	残	6.7	1.5	2.9	2015	449	809
	80	-	-	0.5	0.7	0.5	0.2	0.1	0.1	残	4.6	1.5	2.7	2040	465	917
	81	-	-	-	4	0.5	0.3	0.1	-	残	4.6	2.1	2.7	2060	475	845
	82	1	1	-	0.7	0.5	0.5	-	0.2	残	2.2	1.2	2.5	2278	533	923
	83	3	-	1	0.7	0.5	0.05	0.2	0.1	残	11.4	2.4	3.3	2070	455	992
	84	3	-	-	1	0.7	0.5	0.1	0.3	残	7.9	1.9	3.0	2094	468	896
	85	-	1	0.5	-	0.7	0.5	-	0.3	残	4.9	1.6	2.7	2187	469	944
	86	-	3	-	0.5	0.7	0.5	0.1	0.3	残	3.7	1.5	2.6	2210	498	965
	87	-	-	0.5	3	0.7	0.5	0.4	-	残	2.4	1.4	2.5	2177	519	996
	88	2	1	0.5	-	0.7	0.05	-	0.4	残	8.4	2.1	4.2	2109	462	823
	89	2	-	1	0.5	0.7	0.5	0.1	0.3	残	8.7	2.3	3.1	2100	457	865
比較金型2	90	2	1	-	0.5	0.7	0.5	0.5	-	残	5.4	1.8	2.8	2138	483	990
	91	-	1	0.5	1	0.2	0.3	-	0.5	残	3.0	1.1	2.6	2194	503	843
	92	1	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5	0.2	0.3	残	2.5	1.5	2.5	2198	522	870
	比較金型2	-	-	-	* 0.7	-	-	-	-	残	54.0	-	-	891	253	270

表中、*はNi相であることを示す

表3～6に示される結果から、W相の境界にNi相またはNi-Co/Fe合金相と、 Y_2O_3 相とが存在せず、W相の最大粒径が $40\mu m$ を越えた粗粒組織のW系焼結材料からなる比較金型に比して、本発明W系焼結材料は、W相よりも硬く、W-M合金相の最大粒径が $30\mu m$ 以下の細粒組織を有し、Ni相またはNi-Co/Fe合金相の分散分布している。したがって、このようなW系焼結材料からなる本発明金型32～92は、高強度と高硬度とを具備し、さらに耐ガラス腐食性にすぐれ、かつ高融点、高熱伝導性（高放熱性）、および低熱膨張係数を有する。このような優れた特性を有することから、1,100℃以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスの加熱プレス成形においても、良好なキャビティ面を長期に亘って保持し、一段と長い使用寿命を示すことが明らかである。

したがって、本発明のW系焼結材料製光学ガラスレンズの熱間プレス成形金型は、例えば比較的腐食性の弱い珪酸ガラスや硼化ガラスなどを用いた光学ガラスレンズの熱間プレス成形は勿論のこと、特に腐食性の強い珪弗化ガラスや、1,100℃以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスなどの加熱プレス成形にて、小径化および薄肉化した光学ガラスレンズを成形する場合においても、すぐれた性能を長期に亘って発揮し、長い使用寿命を示すものである。

産業上の利用の可能性

本発明の第1W系焼結材料は、W相が相互に焼結結合し、いずれも最大粒径が $5\mu m$ 以下の微細なNi相またはNi-Co/Fe合金相と Y_2O_3 相とが前記W相の境界部に分散分布し、さらに前記W相の最大粒径が $30\mu m$ 以下である組織を有する。このため、以下の優れた特性を有する。

- (a) 融点：1,800～2,000℃、
- (b) 熱伝導率：90～150W/m・K、
- (c) 熱膨張係数： $4.5 \sim 5.5 \times 10^{-6}/K$ 、
- (d) 圧壊強度：1,350～2,000MPa、
- (e) ビッカース硬さ(Hv)：320～450、

したがって、本発明の第1W系焼結材料で少なくとも一部を形成した熱間プレス成形金型は、特に腐食性のきわめて強い珪弗化ガラスや、さらに1,100℃

以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスなどからなり、小径化および薄肉化した光学ガラスレンズの熱間プレス成形でも、優れた性能を長期に亘って発揮する。

本発明の第2W系焼結材料は、硬いW-M合金相が相互に焼結結合し、いずれも最大粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の微細なNi相またはNi-Co/Fe合金相と Y_2O_3 相とが上記W-M合金相の境界部に分散分布し、さらに上記W-M合金相の最大粒径が $30\mu\text{m}$ 以下である組織を有する。このため、以下の優れた特性を有する。

- (a) 融点： $1,800\sim 2,000^\circ\text{C}$ 、
- (b) 熱伝導率： $70\sim 130\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、
- (c) 熱膨張係数： $4.8\sim 6.2\times 10^{-6}/\text{K}$ 、
- (d) 圧壊強度： $1,400\sim 2,200\text{MPa}$ 、
- (e) ビッカース硬さ(Hv)： $350\sim 550$ 、

したがって、本発明の第2W系焼結材料で少なくとも一部を構成した熱間プレス成形金型は、特に腐食性のきわめて強い珪弗化ガラスや、さらに $1,100^\circ\text{C}$ 以上の高い成形温度を必要とする石英ガラスなどで構成され、かつ小径化および薄肉化した光学ガラスレンズの熱間プレス成形でも、すぐれた性能を長期に亘って発揮する。

請求の範囲

1. ニッケル (Ni) : 0.2 ~ 1.5 質量%、酸化イットリウム (Y_2O_3) : 0.1 ~ 1 質量%、タングステン (W) : 残部で構成され、
タングステン相が相互に焼結結合し、
いずれも最大粒径が $5 \mu m$ 以下の微細なニッケル相と酸化イットリウム相とが
上記タングステン相の境界部に分散分布し、さらに
上記タングステン相の最大粒径が $30 \mu m$ 以下である、高強度および高硬度を
有するタングステン系焼結材料。
2. ニッケル (Ni) : 0.2 ~ 1.5 質量%、酸化イットリウム (Y_2O_3) : 0.1 ~ 1 質量%、炭化バナジウム (VC) : 0.05 ~ 0.5 質量%、タ
ングステン (W) : 残部で構成され、
タングステン相が相互に焼結結合し、
いずれも最大粒径が $5 \mu m$ 以下の微細なニッケル相と酸化イットリウム相とが
上記タングステン相の境界部に分散分布し、さらに
上記タングステン相の最大粒径が $20 \mu m$ 以下である、高強度および高硬度を
有するタングステン系焼結材料。
3. ニッケル (Ni) : 0.2 ~ 1.5 質量%、酸化イットリウム (Y_2O_3) : 0.1 ~ 1 質量%、コバルト (Co) および鉄 (Fe) の少なくとも一方 :
0.01 ~ 0.5 質量%、タングステン (W) : 残部で構成され、
タングステン相が相互に焼結結合し、
いずれも最大粒径が $5 \mu m$ 以下の微細な Ni-Co 合金相、Ni-Fe 合金相
、および Ni-Co-Fe 合金相のいずれかと、酸化イットリウム相とが上記タ
ングステン相の境界部に分散分布し、さらに
上記タングステン相の最大粒径が $30 \mu m$ 以下である、高強度および高硬度を
有するタングステン系焼結材料。

4. ニッケル (Ni) : 0.2 ~ 1.5 質量%、酸化イットリウム (Y_2O_3) : 0.1 ~ 1 質量%、炭化バナジウム (VC) : 0.05 ~ 0.5 質量%、コバルト (Co) および鉄 (Fe) の少なくとも一方 : 0.01 ~ 0.5 質量%、タングステン (W) : 残部で構成され、

タングステン相が相互に焼結結合し、さらに

いずれも最大粒径が $5\ \mu m$ 以下の微細な Ni-Co 合金相、Ni-Fe 合金相、および Ni-Co-Fe 合金相のいずれかと、酸化イットリウム相とが上記タングステン相の境界部に分散分布し、さらに

上記タングステン相の最大粒径が $20\ \mu m$ 以下である、高強度および高硬度を有するタングステン系焼結材料。

5. ニッケル (Ni) : 0.2 ~ 1.5 質量%、酸化イットリウム (Y_2O_3) : 0.1 ~ 1 質量%、モリブデン (Mo)、クロム (Cr)、ニオブウム (Nb)、およびレニウム (Re) のうち少なくとも1種 : 0.5 ~ 4 質量%、タングステン (W) : 残部で構成され、

W-M合金相 (ただし、MはMo, Cr, Nb, およびReのうち少なくとも1種を示す) が相互に焼結結合し、

いずれも最大粒径が $5\ \mu m$ 以下の微細なニッケル相と酸化イットリウム相とが上記W-M合金相の境界部に分散分布し、さらに

上記W-M合金相の最大粒径が $30\ \mu m$ 以下である、高強度および高硬度を有するタングステン系焼結材料。

6. ニッケル (Ni) : 0.2 ~ 1.5 質量%、酸化イットリウム (Y_2O_3) : 0.1 ~ 1 質量%、モリブデン (Mo)、クロム (Cr)、ニオブウム (Nb)、およびレニウム (Re) のうち少なくとも1種 : 0.5 ~ 4 質量%、炭化バナジウム (VC) : 0.05 ~ 0.5 質量%、タングステン (W) : 残部で構成され、

W-M合金相 (ただし、MはMo, Cr, Nb, およびReのうち少なくとも1種を示す) が相互に焼結結合し、

いずれも最大粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下の微細なニッケル相と酸化イットリウム相とが上記W-M合金相の境界部に分散分布し、さらに

上記W-M合金相の最大粒径が $15\ \mu\text{m}$ 以下である、高強度および高硬度を有するタングステン系焼結材料。

7. ニッケル (Ni) : $0.2 \sim 1.5$ 質量%、酸化イットリウム (Y_2O_3) : $0.1 \sim 1$ 質量%、モリブデン (Mo), クロム (Cr), ニオブウム (Nb), およびレニウム (Re) のうち1種または2種以上 : $0.5 \sim 4$ 質量%、コバルト (Co) および鉄 (Fe) のうち少なくとも一方 : $0.01 \sim 0.5\%$ 、タングステン (W) : 残部で構成され、

W-M合金相 (ただし、MはMo, Cr, Nb, およびReのうち少なくとも1種を示す) が相互に焼結結合し、

いずれも最大粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下の微細なNi-Co合金相、Ni-Fe合金相、およびNi-Co-Fe合金相のうちいずれかと酸化イットリウム相とが上記W-M合金相相互間の境界部に分散分布し、さらに

上記W-M合金相の最大粒径が $30\ \mu\text{m}$ 以下である、高強度および高硬度を有するタングステン系焼結材料。

8. ニッケル (Ni) : $0.2 \sim 1.5$ 質量%、酸化イットリウム (Y_2O_3) : $0.1 \sim 1$ 質量%、モリブデン (Mo), クロム (Cr), ニオブウム (Nb), およびレニウム (Re) のうち少なくとも1種 : $0.5 \sim 4$ 質量%、炭化バナジウム (VC) : $0.05 \sim 0.5$ 質量%、コバルト (Co) および鉄 (Fe) のうち少なくとも一方 : $0.01 \sim 0.5\%$ 、タングステン (W) : 残部で構成され、

W-M合金相 (ただし、MはMo, Cr, Nb, およびReのうち少なくとも1種を示す) が相互に焼結結合し、

いずれも最大粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下の微細なNi-Co合金相、Ni-Fe合金相、およびNi-Co-Fe合金相のうちいずれかと酸化イットリウム相とが上記W-M合金相の境界部に分散分布し、さらに

上記W-M合金相の最大粒径が $15\mu\text{m}$ 以下である、高強度および高硬度を有するタングステン系焼結材料。

9. 請求項1～8のいずれか1項に記載のタングステン系焼結材料が少なくとも一部に使用されてなる光学レンズの熱間プレス用成形金型。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C27/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C27/04, C22C1/04, B22F1/00, B22F3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-41087 B (P.R. Mallory & Co., Inc.), 31 October, 1978 (31.10.78), Full text & DE 2213507 A1 & CA 971398 A	1-9
A	JP 64-7141 B2 (Mitsubishi Metal Corp.), 07 February, 1989 (07.02.89), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 6-128604 A (Toshiba Corp.), 10 May, 1994 (10.05.94), Full text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 August, 2004 (11.08.04)

Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010278

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-220634 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 14 August, 2001 (14.08.01), Full text (Family: none)	1-9
P,A	JP 2004-83968 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C27/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C27/04 C22C 1/04 B22F 1/00 B22F3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 53-41087 B (ヒール・アール・マロリー・アント・カンパニー・インコーポレ ーテッド) 1978. 10. 31, 全文 &DE 2213507 A1 &CA 971398 A	1-9
A	JP 64-7141 B2 (三菱金属株式会社) 1989. 02. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 2004

国際調査報告の発送日

31. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

